

DERWENT-ACC- 1994-111418

NO:

DERWENT- 200011

WEEK:

COPYRIGHT 2011 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Vanillin and derivs. as UV barrier in plastics used esp.
films for packaging foodstuffs

INVENTOR: BOURGEOIS M; BOURGEOTS M ; CARAMARO L ; CHATELIN R ; COUVRET
D ; DEBRAS J ; GAVET L

PATENT-ASSIGNEE: DEBRAS J[DEBRI] , INST TEXTILE DE FRANCE[INTF]

PRIORITY-DATA: 1992FR-012174 (October 2, 1992)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
EP 591054 A1	April 6, 1994	FR
FR 2696471 A1	April 8, 1994	FR
JP 06316648 A	November 15, 1994	JA
EP 591054 B1	August 11, 1999	FR
DE 69325961 E	September 16, 1999	DE
ES 2138616 T3	January 16, 2000	ES

DESIGNATED- AT BE CH DE ES FR GB GR IE IT LI LU NL PT SE AT BE CH
STATES: DE ES FR GB GR IE IT LI LU NL PT SE

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
EP 591054A1	N/A	1993EP-402385	September 30, 1993
FR 2696471A1	N/A	1992FR-012174	October 2, 1992
DE 69325961E	N/A	1993DE-625961	September 30, 1993
EP 591054B1	N/A	1993EP-402385	September 30, 1993
JP 06316648A	Based on	1993JP-271266	October 4, 1993

INT-CL-
CURRENT:

TYPE	IPC DATE
CIPP	<u>C08</u> <u>K</u> <u>5/07</u> 20060101

CIPS C08 K 5/13 20060101
CIPS C08 K 5/134 20060101
CIPS C09 K 15/14 20060101

ABSTRACTED-PUB-NO: EP 591054 A1

BASIC-ABSTRACT:

Vanillin and its derivs. are used in plastics materials to form a barrier against UV radiation.

Pref. vanillin cpd. is ortho-vanillin which gives a very good UV barrier effect. For cpds. where low odour or improved heat resistance is required, a pref. additive is syringic aldehyde. For effective UV barrier action, pref. the plastic compsn. contains at least 0.1 wt. % of the vanillin cpd.

USE/ADVANTAGE - The vanillin (deriv) is esp. incorporated into films of polypropylene, polyethylene, polyamide, polyester, cellulose, acetate, PVC, etc. to give packaging films which are esp. useful for packaging foodstuffs and other prods. which may be degraded by UV. The vanillin cpds. give good UV barrier properties and have a pleasant recognisable odour which is readily acceptable to users of the prods.

TITLE- VANILLIN DERIVATIVE ULTRAVIOLET BARRIER PLASTICS FILM
TERMS: PACKAGE FOOD

DERWENT-CLASS: A60 A92 E14

CPI-CODES: A08-M09B; A09-A02; A12-P01A; E10-D01D;

CHEMICAL- Chemical Indexing M3 *01* Fragmentation Code G014 G015
CODES: G016 G100 H401 H441 H5 H541 H542 H8 J4 J431 M210 M211 M212
 M272 M281 M282 M320 M414 M510 M520 M531 M540 M781 Q130
 Q623 R043 Markush Compounds 9414B3401

Chemical Indexing M3 *02* Fragmentation Code G015 G100 H4
H401 H441 H5 H541 H8 J0 J011 J1 J131 M210 M211 M272 M281
M320 M414 M510 M520 M531 M540 M781 Q130 Q623 R043 Markush
Compounds 9414B3402

UNLINKED- ; 1011U ; 1694U
DERWENT-
REGISTRY-
NUMBERS:



⑫

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

⑳ Numéro de dépôt : **93402385.4**

⑤① Int. Cl.⁵ : **C09K 15/14, C08K 5/13**

㉔ Date de dépôt : **30.09.93**

③① Priorité : **02.10.92 FR 9212174**

④③ Date de publication de la demande :
06.04.94 Bulletin 94/14

⑧④ Etats contractants désignés :
AT BE CH DE ES FR GB GR IE IT LI LU NL PT SE

⑦① Demandeur : **Centre Technique Industriel dit:
INSTITUT TEXTILE DE FRANCE
280, avenue Aristide Briand B.P. 141
F-92223 Bagneux Cédex (FR)**

⑦① Demandeur : **Debras, Jean-Pierre
3, rue Louis Vitet
F-69001 Lyon (FR)**

⑦② Inventeur : **Chatelin, Roger
36, allée des Monts d'Or-Bois Dieu
F-69380 Lissieu (FR)**

Inventeur : **Gavet, Louis
110 Rue du Docteur Edmond Locard
F-69005 Lyon (FR)**

Inventeur : **Bourgeots, Michel
13 rue Montbrillant
F-69003 Lyon (FR)**

Inventeur : **Caramaro, Laurence
12 rue Paul Bert
F-69003 Lyon (FR)**

Inventeur : **Debras, Jean-Pierre
3, rue Louis Vitet
F-69001 Lyon (FR)**

Inventeur : **Couvret, Denis
Hameau la Rivière
F-69870 Grandris (FR)**

⑦④ Mandataire : **Hennion, Jean-Claude et al
Cabinet Beau de Loménie, 37, rue du Vieux
Faubourg
F-59800 Lille (FR)**

⑤④ **Utilisation, dans un matériau plastique, de la vanilline et de ses dérivés pour produire un effet de barrière au rayonnement ultra-violet.**

⑤⑦ La présente invention concerne l'utilisation , dans un matériau plastique, de la vanilline ou de l'un de ses dérivés, de préférence l'ortho-vanilline ou l'aldéhyde syringique pour conférer audit matériau un effet de barrière au rayonnement ultraviolet, éventuellement en combinaison avec un additif, par exemple un colorant ou un additif minéral, apte à modifier le spectre UV de la vanilline ou de son dérivé, en déplaçant la zone de rupture d'absorption dans le visible.

S'agissant d'un film plastique, pour l'emballage de produits alimentaires, l'additif est de préférence un colorant alimentaire, par exemple un jaune E 110 ou E 102 ou E104 à raison de 0,01 à 0,1% en poids . Il peut s'agir aussi d'une silice colloïdale dont les particules élémentaires peuvent se regrouper, dans ledit film plastique, en agglomérats de taille inférieure au micro-mètre.

La présente invention concerne le domaine de la protection contre les radiations ultraviolettes. Elle concerne plus particulièrement un matériau plastique, susceptible de servir d'emballage de produits notamment alimentaires, et apte à protéger lesdits produits contre les effets néfastes de ces radiations.

On sait que l'ultraviolet est un rayonnement électromagnétique dont la fréquence est supérieure à celle du rayonnement violet et que l'oeil humain ne perçoit pas. Son domaine s'étend approximativement entre 400nm, qui est la limite commune avec le violet visible, et 10nm qui est la jonction avec les rayons X mous. On distingue l'ultraviolet proche dont la fréquence est comprise entre 400 et 300nm, l'ultraviolet moyen entre 300 et 200nm et l'ultraviolet lointain entre 200 et 10nm.

Les radiations ultraviolettes ont un pouvoir ionisant important, du fait de la valeur relativement élevée du quantum d'énergie des photons ultraviolets. Ce pouvoir ionisant explique les actions photo-électriques et photo-chimiques des radiations ultraviolettes, en particulier leurs effets destructeurs sur les molécules organiques complexes des êtres vivants et leur responsabilité dans les altérations physico-chimiques des composants dits photosensibles de nombreux produits.

Les agents anti-UV ont pour but d'assurer une protection contre les effets des radiations ultraviolettes, par exemple contre leur effet catalytique de l'oxydation.

S'agissant du domaine de la cosmétologie, l'agent anti-UV est un additif qui est inclus dans un mélange de composants par exemple sous forme de pâte, crème ou aérosol et qui est destiné à former une protection contre les effets néfastes du soleil sur la peau.

On connaît bon nombre de composés qui sont utilisés comme agents anti-UV. Le document GB.2.206.282 cite un grand nombre de composés connus pour être utilisés dans les écrans solaires pour la protection de la peau en tant qu'agents absorbant les radiations ultraviolettes. On distingue dans ce document des agents ayant plus particulièrement une action vis-à-vis des UV A, c'est-à-dire des radiations ultraviolettes dont la fréquence est comprise entre 400 et 320nm et ceux qui ont une action vis-à-vis des UV B c'est-à-dire des radiations ultraviolettes dont la fréquence est comprise entre 320 et 270nm.

S'agissant du domaine des matériaux plastiques, un agent anti-UV est un additif inclus dans la structure polymérique du matériau et capable d'absorber tout ou partie des radiations ultra-violettes qui sont susceptibles de dégrader ladite structure. Sa présence a pour but de protéger le matériau lui-même, dont les chaînes polymériques sont altérées par la lumière et plus particulièrement le rayonnement UV et donc d'éviter à terme une perte de résistance mécanique dudit matériau ou une décoloration.

Le domaine dans lequel se situe l'invention concerne un autre aspect de la protection anti UV. Il ne s'agit pas de protéger le matériau plastique en lui-même mais de protéger, contre les radiations UV, une zone située au-delà du matériau plastique et bien sûr tout produit placé dans cette zone. Le matériau plastique est par exemple un film servant d'emballage pour un produit alimentaire et préservant, par un effet de barrière au rayonnement UV, la bonne conservation des qualités organoleptiques dudit produit.

Le but que se sont fixés les demandeurs est de rechercher un composé qui, mis en oeuvre dans un matériau plastique, puisse conférer à celui-ci un effet de barrière ou d'écran contre le rayonnement UV, en particulier dans un matériau plastique qui puisse être utilisé comme film d'emballage de produits alimentaires.

Ce but est parfaitement atteint par l'utilisation, qui est faite selon l'invention, dans un matériau plastique de la vanilline ou de l'un de ses dérivés pour produire un effet de barrière contre le rayonnement ultraviolet.

Le mérite en revient aux demandeurs d'avoir retenu pour l'obtention de cet effet barrière des produits qui correspondent aux directives communautaires concernant les matériaux et objets en matière plastique destinés à entrer en contact avec les denrées alimentaires puisqu'ils sont déjà utilisés dans le domaine alimentaire et aussi dans le domaine de la parfumerie et de la pharmacie, mais principalement pour leurs propriétés odoriférantes.

On a déjà proposé par le document US.3,505,432 d'inclure des agents odoriférants dans des feuilles ou films de polyoléfine. Le procédé en question consistant à mélanger une première quantité de polyoléfine à l'état liquide avec une relativement importante proportion d'une composition odoriférante afin de former une masse fluable, puis à partir de ladite masse à réaliser des gouttes et à les solidifier les gouttes de polyoléfine ainsi solidifiées sont ensuite fondues avec une seconde quantité de polyoléfine plus importante que la première et le mélange fondu obtenu est solidifié. L'une des compositions odoriférantes décrite dans ce document comporte de la vanilline et l'éthylvanilline parmi un total de six autres ingrédients. Le but de ce procédé d'inclusion est d'obtenir une feuille ou un film de polyoléfine qui ait une odeur prononcée de vanille.

Certes le document EP 74620 a cité la vanilline, parmi bien d'autres composés tels que le 8-Hydroxyquinoline, l'ester de l'acide propylique gallique, comme pouvant être utilisée pour la stabilisation de matières pharmaceutiques et de préparations médicamenteuses photo-instables. Selon le procédé décrit, on mélange avec lesdites matières ou préparations photo-instables des substances qui sont compatibles sur le plan pharmacologique et qui possèdent un comportement à l'absorption voisin des matières

médicamenteuses, en sorte de protéger spécifiquement les médicaments du déclenchement de la photo-instabilité, dans la plage spectrale de la lumière.

Dans cette composition, la vanilline est utilisée comme additif de photostabilisation, le seul but étant d'éviter la dégradation des médicaments sous l'effet de la lumière et notamment du rayonnement UV.

Ainsi, selon les demandeurs, face au problème de la protection des produits alimentaires sous emballage plastique, rien ne suggérerait à l'homme du métier de mettre en oeuvre la vanilline ou l'un de ses dérivés dans un matériau plastique afin de procurer à celui-ci un effet de barrière contre le rayonnement UV, sachant que dans le film de polyoléfine du premier document la vanilline et l'éthylvanilline sont utilisés pour leurs seules propriétés odoriférantes et que dans les matières médicamenteuses du second document la vanilline est utilisée pour stabiliser les médicaments associés parcequ'ils ont une capacité d'absorption voisine de la vanilline. Dans ce dernier cas, il s'agit donc bien d'un effet d'autoprotection et non d'un effet de barrière.

C'est un autre objet de l'invention que de revendiquer l'utilisation précitée de la vanilline ou de l'un de ses dérivés en combinaison avec au moins un additif apte à modifier le spectre UV de ladite vanilline ou dudit dérivé, en déplaçant la zone de rupture d'absorption dans le visible.

Un tel additif est de préférence un colorant alimentaire, lorsqu'il s'agit d'un film plastique destiné à l'emballage de produits alimentaires.

C'est un autre objet de l'invention que de revendiquer un matériau plastique, présentant un effet de barrière au rayonnement ultra-violet, qui comporte, comme générateur de cet effet de barrière, au moins 0,1% en poids de vanilline ou de l'un de ses dérivés.

L'efficacité de l'effet de barrière présenté par le matériau plastique est encore améliorée lorsque celui-ci comporte un additif apte à modifier le spectre UV de la vanilline ou du dérivé de la vanilline que ledit matériau contient, en déplaçant la zone de rupture d'absorption dans le visible.

Parmi les dérivés préférés de la vanilline, selon l'invention, on retiendra notamment l'ortho-vanilline qui confère un très bon effet barrière.

Par ailleurs, lorsqu'on veut que le matériau plastique n'ait pas une odeur prononcée, ou ait une bonne stabilité thermique tout en ayant un bon effet barrière, on retiendra l'aldéhyde syringique comme dérivé de la vanilline.

La présente invention sera mieux comprise à la lecture de la description qui va être faite d'exemples de réalisation de films plastiques comportant de la vanilline et plusieurs de ses dérivés comme agents conférant aux films plastiques un effet de barrière aux UV, illustrée par le dessin annexé dans lequel les différentes figures montrent sous forme de courbes les variations de la valeur de la réflexion et de la trans-

mission en fonction de la longueur d'onde pour les matériaux réalisés selon les exemples décrits.

Les exemples ci-dessous ont pour but de faire ressortir l'effet de barrière aux UV qui est conférée aux films plastiques par la vanilline et de ses dérivés dont l'utilisation est revendiquée dans la présente demande.

Ils visent plus particulièrement la réalisation d'un film plastique destiné préférentiellement à l'emballage de produits alimentaires. On comprend que la présence de la vanilline ou de la plupart de ses dérivés dans un tel film va avoir comme effet secondaire de le rendre tout-à-fait reconnaissable par son odeur. Ceci peut être un avantage commercial recherché, puisque la vanilline est un produit qui est bien connu par le consommateur et que son odeur peut être considérée comme agréable.

Il est certain que l'effet de barrière au rayonnement UV conféré au film plastique par la vanilline ou l'un de ses dérivés n'est réellement perceptible qu'à une concentration suffisante de l'ordre de 0,1% en poids dans ledit film. Il en est différemment de l'utilisation de la vanilline comme agent odoriférant, en effet dans ce cas la présence d'une quantité de vanilline de l'ordre de quelques dizaines de ppm (parties par million) est tout-à-fait perceptible par le consommateur.

Il faut savoir que cette perception olfactive du consommateur reste cependant du même ordre même si la concentration en vanilline est beaucoup plus importante, de l'ordre du pour-cent ou de quelques pour cent.

Ainsi l'utilisation de la vanilline et de ses dérivés dans le film plastique, à des concentrations supérieures au pour cent, n'a pas de répercussion négative quant à ses propriétés odoriférantes.

1er exemple :

On réalise un film de polypropylène contenant 5% en poids de vanilline ou vanillal ou encore hydroxy 4 méthoxy 3 benzaldéhyde. Ce film est réalisé suivant les techniques classiques en plasturgie, notamment en mélangeant de manière homogène les granulés de polypropylène aux cristaux de vanilline, puis en effectuant une compression à chaud du mélange obtenu.

Il s'avère que la vanilline est tout-à-fait compatible avec le polypropylène lors de la fusion de celui-ci et n'est pas altérée de façon importante par la température qui est d'au moins 130°C, pendant une durée prolongée et 240°C pendant une courte durée.

Des tests ont été réalisés sur un spectrophotomètre pour déterminer la réflexion (A) et la transmission (B) de ce film en fonction des différentes longueurs d'onde. Les résultats obtenus sont visualisés sur la figure 1. A titre de comparaison les mesures ont été effectuées sur un film témoin en polypropylène, de

même épaisseur, à savoir de l'ordre de 0,02mm, totalement exempt de vanilline. Les résultats obtenus sont illustrés à la figure 2. Les courbes montrant la transmission (B) sont significatives de l'effet de barrière au rayonnement.

La comparaison de ces résultats permet de constater que la présence de vanilline à 5% en poids dans le film de polypropylène permet d'obtenir un effet de barrière aux UV grâce à une absorption très efficace des radiations jusqu'à une longueur d'onde de l'ordre de 400nm, c'est-à-dire jusqu'à la limite du visible. Cette absorption présente une décroissance entre 400 et 450nm environ. Au-delà de cette longueur d'onde, le film n'absorbe plus les radiations.

Le film de polypropylène comportant de la vanilline reste suffisamment translucide pour que le consommateur puisse voir très nettement le produit qui serait présenté dans un emballage plastique qui utiliserait ce film.

2ème exemple :

On a réalisé dans les mêmes conditions que ci-dessus un film de polypropylène en remplaçant la vanilline par l'ortho-vanilline.

Les figures 3 et 4 montrent les résultats obtenus de transmission (B) avec un film comportant respectivement 1% et 5% en poids d'ortho-vanilline ou hydroxy 2 méthoxy 3 benzaldéhyde.

De la comparaison de ces deux courbes, il ressort que la concentration en ortho-vanilline a une grande importance quant à l'effet de protection obtenu. A 1% d'ortho-vanilline, l'absorption des radiations UV existe mais dans des proportions faibles. Par contre à 5% l'effet de barrière aux UV est très significatif.

Par ailleurs de la comparaison des figures 1 et 4, il ressort que l'efficacité de l'effet de barrière du film contenant de l'ortho-vanilline est meilleure que celui contenant de la vanilline, la zone de rupture de l'absorption intervenant plus vers le visible.

3ème exemple :

On a réalisé dans les mêmes conditions que ci-dessus, un film thermoplastique en polypropylène avec, comme dérivé de la vanilline, l'éthylvanilline ou éthoxy 3 hydroxy 4 benzaldéhyde à une concentration de 5% en poids. De la comparaison de la figure 5, et des figures précédentes, il ressort que ce dérivé de la vanilline présente une absorption des radiations ultraviolettes qui est moins efficace que la vanilline et l'ortho-vanilline. En effet la zone de rupture de cette absorption intervient entre 350 et 400nm, c'est-à-dire que l'effet de barrière n'est pas total dans la zone des U.V. proches du visible. Cependant l'avantage de l'éthyl-vanilline réside dans le fait que le film obtenu est plus transparent.

4ème exemple :

On a repris les conditions de l'exemple 2, mais avec un film de polypropylène ayant une épaisseur de 10 micromètres, et en ajoutant aux 2% en poids d'ortho-vanilline un additif qui est un colorant alimentaire de teinte jaune, à savoir le colorant jaune E 102 à raison de 0,05% en poids.

La figure 6 montre la courbe relative à la transmission de la lumière à travers le film obtenu en fonction des différentes longueurs d'onde. A titre de comparaison la courbe de la figure 7 montre la transmission du même film contenant uniquement 2% d'orthovanilline.

De la comparaison des figures 6 et 7, on constate que la présence de cet additif améliore l'efficacité de l'effet de barrière aux UV en déplaçant la zone de rupture d'absorption dans le visible.

Un effet de barrière encore meilleur est obtenu en utilisant un autre colorant alimentaire, le jaune E 110 à raison de 0,1% en poids, comme cela ressort de l'examen de la figure 8.

Aux faibles concentrations, de l'ordre de 0,01 à 0,1% en poids, la présence du colorant n'altère pas la transparence du film et n'empêche donc pas le consommateur de voir le produit emballé dans le film, tout en obtenant l'effet recherché.

5ème exemple :

Les films plastiques décrits aux exemples précédents ont l'odeur caractéristique de la vanille. Ceci peut être un inconvénient majeur pour certaines applications. Parmi les dérivés non odoriférants de la vanilline, les demandeurs ont retenu plus particulièrement l'aldéhyde syringique. Il s'agit d'un dérivé qui possède un groupement méthoxy supplémentaire en méta du radical aldéhydrique de la vanilline.

Les figures 9 et 10 montrent les courbes de transmission d'un film de polypropylène contenant 2% d'aldéhyde syringique avec respectivement 0,05% de jaune E 102 pour la figure 9 et 0,1% de jaune E 110 pour la figure 10.

Malgré une moindre efficacité de l'effet de barrière aux UV que ce qui est obtenu avec l'ortho-vanilline, l'aldéhyde syringique sera aussi préféré lorsque la stabilité thermique du matériau sera recherchée. En effet l'aldéhyde syringique a un point de fusion et d'ébullition beaucoup plus élevé que celui de l'orthovanilline.

La présente invention n'est pas limitée aux exemples de réalisation qui sont décrits ci-dessus à titre non exhaustif. Il revient à l'homme du métier de déterminer pour chaque application concernée la concentration ou la quantité de vanilline ou de son dérivé et éventuellement l'additif complémentaire qui est nécessaire dans le matériau plastique pour l'obtention de l'effet de barrière aux UV caractéristique de

cette invention.

Le matériau plastique, auquel est ajouté la vanilline ou l'un de ses dérivés, peut être un autre matériau que le polypropylène, par exemple du polyamide, du polyester, de l'acétate de cellulose, du polychlorure de vinyle, du polyéthylène ou tout autre produit dont la température et le temps de fusion sont tels qu'ils autorisent la mise en oeuvre de la vanilline ou l'un de ses dérivés sans altération significative de leurs propriétés.

Comme autres dérivés de la vanilline, on peut également envisager notamment la métavanilline, l'aldéhyde vératrique, l'acide vanillique, l'acide isovanillique.

Comme autres additifs aptes à déplacer la zone de rupture d'absorption de la vanilline ou de ses dérivés vers le visible, on peut envisager toutes sortes de colorants, de teinte complémentaire au proche UV, par exemple le jaune E104, le rouge E 122, l'indigo E 132, le vert E 142, qui sont tous des colorants alimentaires et qui peuvent donc être utilisés lorsqu'il s'agit de réaliser un film d'emballage pour produits alimentaires. Le jaune et le rouge sont cependant préférés pour que le spectre modifié soit sans discontinuité vers le visible.

Des additifs minéraux peuvent aussi être utilisés pour obtenir le même effet, c'est-à-dire la modification du spectre de la vanilline ou de ses dérivés en déplaçant la zone de rupture d'absorption dans le visible. Il s'agit d'un additif minéral dont l'indice de réfraction est de préférence voisin de celui du matériau plastique, de manière à ne pas donner audit matériau un aspect opalescent ou laiteux. Cet additif se présente sous forme granulaire, avec une taille des grains, dans le mélange avec le matériau plastique, qui est du même ordre que la longueur d'onde à arrêter, c'est-à-dire de l'ordre de 380 à 400nm environ. Il est cependant possible de mettre en oeuvre un additif minéral ayant des grains unitaires de plus petite taille lorsque ceux-ci forment, dans le mélange avec le matériau plastique, des agglomérats de plusieurs grains unitaires, ces agglomérats étant sensiblement de la taille souhaitée, c'est-à-dire de l'ordre de 400nm. Par exemple, s'agissant du polypropylène ou du polyéthylène, on a obtenu l'effet recherché en ajoutant, comme additif, en plus de la vanilline ou l'un de ses dérivés, 2% d'une silice colloïdale, dont l'indice de réfraction est sensiblement le même que celui des matériaux plastiques précités et qui est constitué de très petites particules unitaires, de l'ordre de 12nm. Dans le mélange, ces particules se regroupent en agglomérats de taille inférieure au micromètre. On a pu constater un effet de barrière pour les longueurs d'onde de 400nm environ, ce qui illustre le déplacement dans le visible de la zone de rupture d'absorption.

Revendications

1. Utilisation, dans un matériau plastique, de la vanilline et de ses dérivés pour produire un effet de barrière au rayonnement ultra-violet.
2. Utilisation de la vanilline et de ses dérivés, selon la revendication 1, en combinaison avec au moins un additif apte à modifier le spectre UV de ladite vanilline ou dudit dérivé, en déplaçant la zone de rupture d'absorption dans le visible.
3. Utilisation selon la revendication 2 caractérisée en ce que l'additif est un colorant alimentaire.
4. Utilisation selon la revendication 2 caractérisée en ce que l'additif est un additif minéral granulaire dont la taille des grains, dans le matériau plastique, est de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde à absorber pour obtenir la modification du spectre UV de la vanilline ou de son dérivé.
5. Matériau plastique présentant un effet de barrière au rayonnement ultra-violet caractérisé en ce qu'il comporte, comme générateur de cet effet de barrière, au moins 0,1% en poids de vanilline ou de l'un de ses dérivés.
6. Matériau plastique selon la revendication 5 caractérisé en ce que entre autre il comporte un additif apte à modifier le spectre UV de ladite vanilline ou dudit dérivé, en déplaçant la zone de rupture d'absorption dans le visible.
7. Matériau plastique selon la revendication 6 caractérisé en ce que l'additif est un colorant alimentaire.
8. Matériau plastique selon la revendication 6 caractérisé en ce que l'additif est un colorant jaune du type E 102 ou E 110 en proportion de l'ordre de 0,01 à 0,1% en poids.
9. Matériau plastique selon l'une des revendications 5 à 8 caractérisé en ce que le dérivé de la vanilline est l'orthovanilline.
10. Matériau plastique selon l'une des revendications 5 à 8 caractérisé en ce qu'il ne présente pas d'odeur et en ce qu'il comporte, comme générateur de l'effet barrière, au moins 0,1% d'aldéhyde syringique.
11. Matériau plastique selon la revendication 6 caractérisé en ce que l'additif est un additif minéral granulaire dont la taille des grains est de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde à absorber pour obtenir la modification du spectre UV de la

vanilline ou de son dérivé.

- 12.** Matériau plastique selon la revendication 11 caractérisé en ce que, étant à base de polypropylène ou de polyéthylène, l'additif est une silice colloïdale dont les grains unitaires dans ledit matériau plastique sont des agglomérats de taille inférieure au micromètre.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

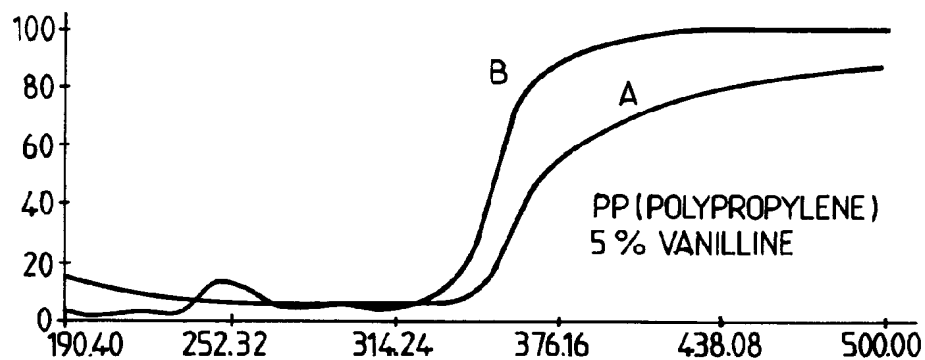


FIG. 1

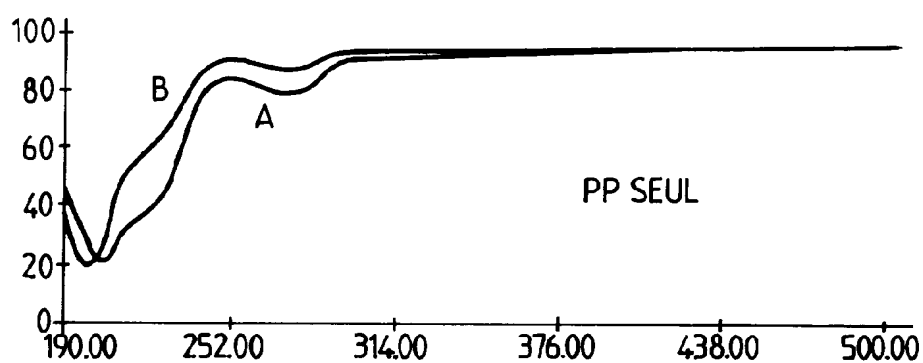


FIG. 2

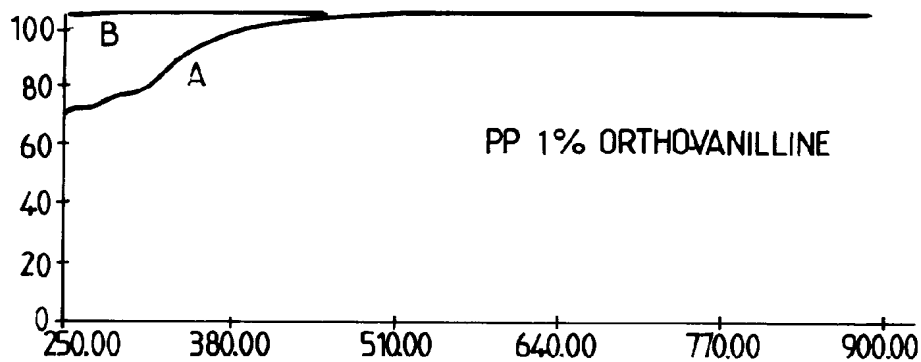


FIG. 3

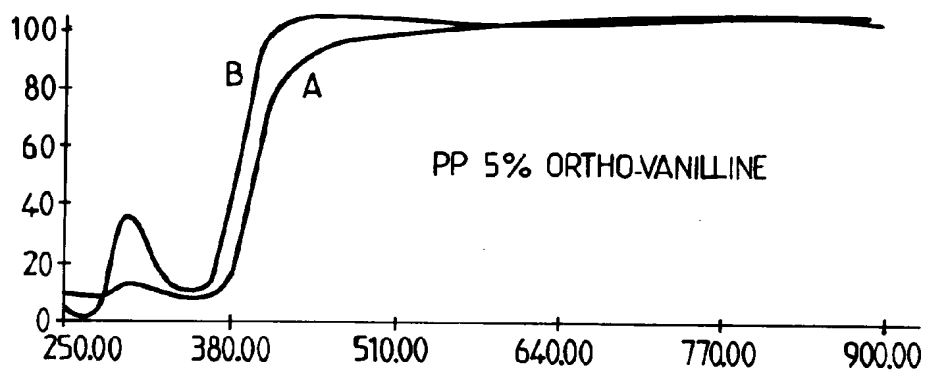


FIG. 4

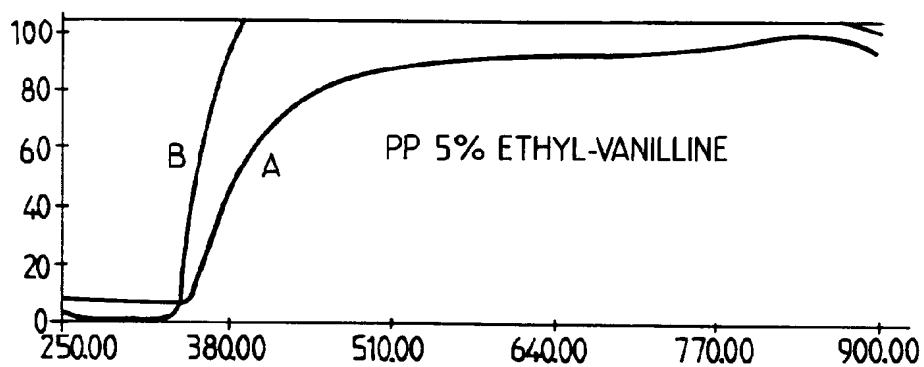


FIG. 5

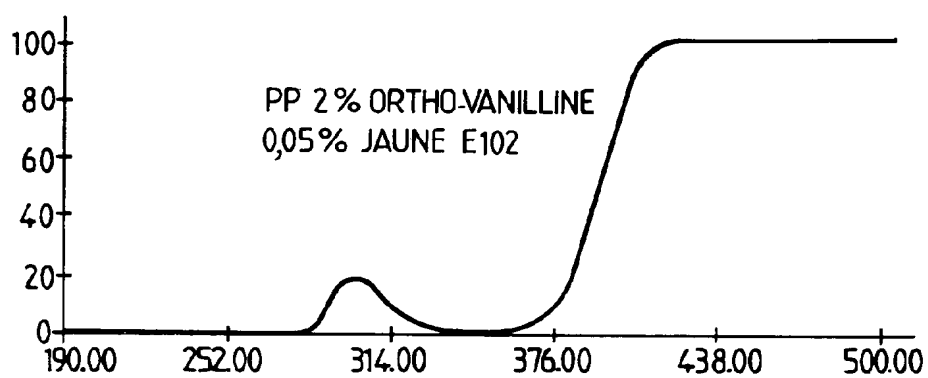


FIG. 6

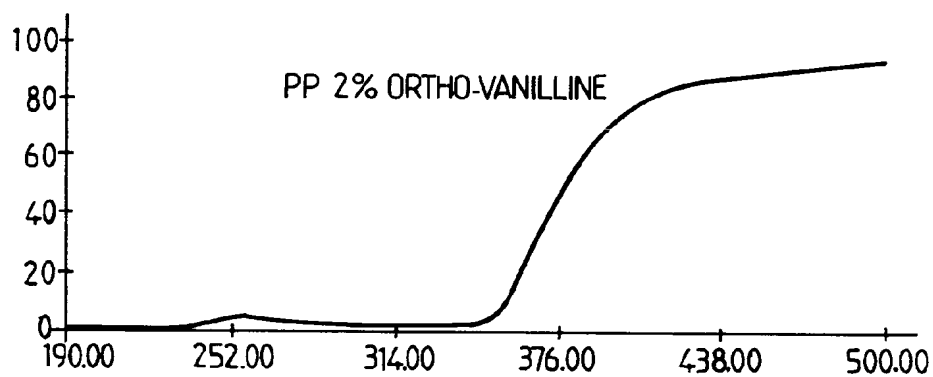


FIG. 7

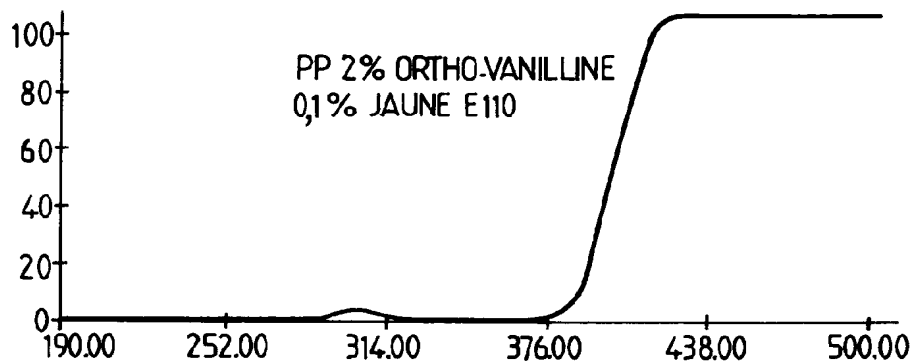


FIG. 8

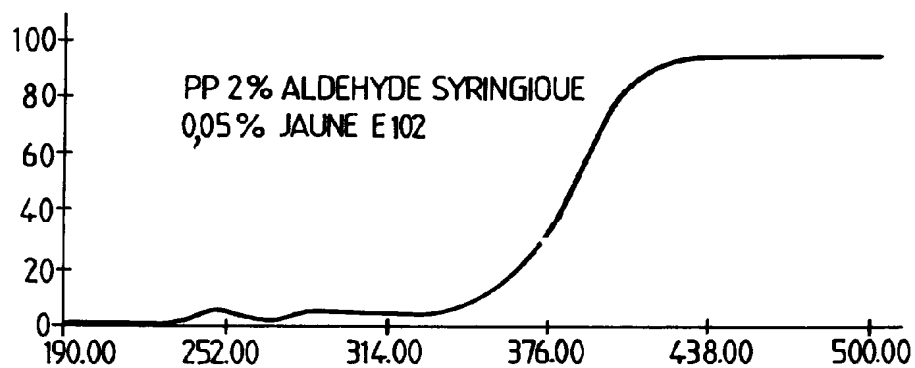


FIG. 9

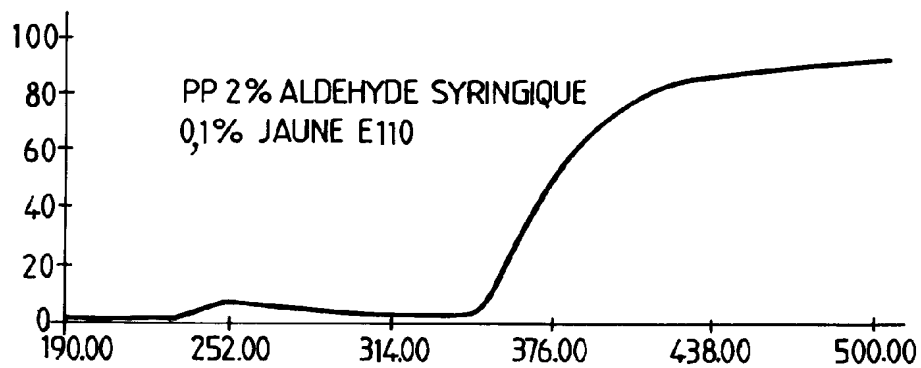


FIG. 10



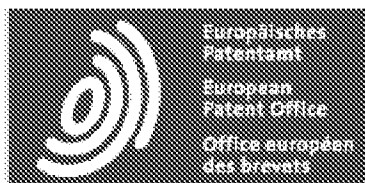
Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande
EP 93 40 2385

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.5)
Y	EP-A-0 074 620 (HOECHST AKTIENGESellschaft) * page 4, ligne 21 - ligne 29 * * page 7, ligne 27 - ligne 32 * * revendications 1,2,4,5; tableaux 1,12 * ---	1,2,5	C09K15/14 C08K5/13
Y	US-A-3 505 432 (A. A. NEUWALD) * revendication; exemples 1,3 * ---	1,2,5	
A	US-A-2 393 794 (L.W.A.MEYER, W.M. GEARHART) * le document en entier * ---	1,5	
A	US-A-4 413 078 (E.B.LEWIS, L.L.VALDISERRI) * le document en entier * ---	1	
A	EP-A-0 406 169 (CIBA-GEIGY) * page 2, ligne 12 - ligne 26 * * page 3, ligne 51 - ligne 56 * ---	1	
A	DATABASE WPI Week 8425, Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 84-154803 & JP-A-59 080 450 (MITSUBISHI PETROCHEM KK & TAGASAGO PERFUMERY KK) 9 Mai 1984 * abrégé * -----	1,2,5	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.5) C09K C08K
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 10 Janvier 1994	Examineur Puetz, C
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons ----- & : membre de la même famille, document correspondant	

EPO FORM 1503 (03.82) (P04C02)



Machine Translation

• [Contact](#)

•

• [English](#)

Notice

This automatic translation cannot guarantee full intelligibility, completeness and accuracy. [Terms of use](#), [Legal notice](#).

Description EP0591054

The present invention relates to protection against ultraviolet radiation. It relates more particularly a plastic material, capable of being used for packaging products including food, and able to protect those products against the damaging effects of radiation.

It is known that ultraviolet radiation is electromagnetic radiation whose frequency is higher than that of violet radiation and that the human eye does not perceive. This area covers approximately 400 nm, which is the common boundary with violet visible, and 10 nm which is the junction with the soft X-ray. We distinguish the near ultraviolet at a frequency between 400 and 300 nm, using the ultraviolet between 300 and 200 nm and the far ultraviolet from 200 to 10 nm.

Ultraviolet radiation have an important ionizing power, because of the relatively high value of the quantum energy of ultraviolet photons. This explains the actions ionizing power photoelectric and photo-chemical ultraviolet radiation, in particular their destructive effects on complex organic molecules of living things and their responsibility in the physical and chemical alterations called photosensitive components of many products.

The UV absorbers are designed to protect against the effects of ultraviolet radiation, for example against their catalytic oxidation.

Regarding the field of cosmetology, the UV stabilizer is an additive that is included in a mixture of components such as a paste, cream or spray and is designed to form a protection against the harmful effects of the sun on the skin.

We know many compounds that are used as UV stabilizers. The document cites GB.2.206.282 a large number of compounds known to be used in sunscreen for skin protection as agents absorbing ultraviolet radiation. We distinguish in this document agents with a particular action vis-à-vis UV A, that is to say ultraviolet radiation whose

frequency is between 400 and 320 nm and those with an action vis-à-vis UV-vis B's to say ultraviolet radiation whose frequency is between 320 and 270nm.

Regarding the field of plastic, a UV stabilizer additive is included in the polymeric structure of the material and capable of absorbing all or part of ultraviolet radiation which may degrade said structure. His presence is intended to protect the material itself, which the polymer chains are altered by light, especially UV radiation, thus avoiding a term loss of strength or discoloration of said material.

The area in which the invention is another aspect of UV protection. This is not to protect the plastic material itself but to protect against UV radiation, an area beyond the plastic material and of course any product placed in the area. The plastic is such a film used for packaging and preserving food by a barrier effect to UV radiation, the proper preservation of the organoleptic qualities of the product.

The goal that the plaintiffs have set is to look for a compound which, implemented in a plastic material, may give it an effective barrier or shield against UV radiation, particularly in a plastic material that can be used as packaging film for food.

This object is achieved by the use that is made according to the invention of a plastic vanillin or a derivative thereof to produce a barrier effect against the ultraviolet radiation.

The credit goes to the applicants have chosen to obtain this barrier products that meet EC Directives on materials and plastic articles intended to come into contact with foodstuffs as they are already used in the food sector and also in the field of perfumery and pharmacy, but mainly for their odoriferous properties.

It has already been proposed by the US.3,505,432 to include agents in fragrant leaves or polyolefin films. The process in question of mixing a first amount of polyolefin in the liquid state with a relatively large proportion of a fragrant composition to form a flowable mass, and from said mass to make the drops and the drops solidify polyolefin are melted and solidified with a second polyolefin amount greater than the first and the resulting molten mixture is solidified. One of the odoriferous compositions described in this document includes vanillin and ethyl vanillin from a total of six other ingredients. The purpose of this process of inclusion is to get a sheet or a polyolefin film that has a strong smell of vanilla.

While EP 74,620 cited vanillin, among many other compounds such as 8-Hydroxyquinoline, the propyl ester of gallic acid, as can be used for the stabilization of pharmaceutical materials and medicinal preparations photo-unstable. By the method described, is mixed with such substances or preparations photo-unstable substances that are compatible on the pharmacological behavior and have a neighbor to the absorption of drug substances, so the drugs specifically to protect the onset of the picture -instability in the spectral range of light.

In this composition, vanillin is used as an additive photostabilization, the sole purpose of preventing the degradation of drugs under the influence of light, including UV radiation.

Thus, according to the plaintiffs face the problem of the protection of food products packed in plastic, there was no suggestion in the art to implement a vanillin or its derivatives in a plastic material in order to provide the this a barrier effect against UV radiation, knowing that in the polyolefin film of the first document vanillin and ethyl vanillin are used only for their odoriferous properties and drug materials in the second document vanillin is used to stabilize drugs because they have an associated absorption close to the vanillin. In the latter case, it is therefore a tamper effect and not a barrier effect.

Another object of the invention to claim the above use of vanillin or a derivative thereof in combination with at least one additive able to modify the UV spectrum of vanillin that said derivative or by moving the rupture zone of absorption in the visible.

Such an additive is preferably a food coloring in the case of a plastic film for packaging food.

Another object of the invention to claim a plastic material, with a barrier effect to ultraviolet radiation, which includes, as a generator of this barrier effect, at least 0.1% by weight of vanillin or one of its derivatives.

The effectiveness of the barrier effect provided by the plastic material is further enhanced when it includes an additive able to modify the UV spectrum of vanillin or vanillin derived from said material contains, by moving the rupture zone absorption in the visible.

Among the preferred derivatives of vanillin, according to the invention are, notably, the ortho-vanillin which gives a very good barrier effect.

Also, when you want the plastic has not matériel a pronounced odor, or has good thermal stability while having a good barrier effect, we note as syringic aldehyde derivative vanillin.

The present invention will be better understood upon reading the description which will be made of embodiments of plastic films containing vanillin and several of its derivatives as agents for plastic films giving an effect of UV barrier, illustrated by the drawing annexed in which the various figures as curves show changes in the value of reflection and transmission as a function of wavelength for the materials made according to examples described.

The examples below are intended to highlight the effect of UV barrier which is conferred on plastic films by vanillin and its derivatives whose use is claimed in this application.

They aim in particular the realization of a plastic film for packaging in preference to food. It is understood that the presence of vanillin or most of its derivatives in such a film will have as a side effect of making it entirely recognizable by its smell. This can be a business advantage sought, since vanillin is a product that is well known by the consumer and the smell can be considered pleasant.

It is certain that the barrier effect to UV radiation given to the plastic film by vanillin or a derivative thereof is really noticeable that a sufficient concentration of about 0.1% by weight in said film. This is different from the use of vanillin as a fragrant agent, in fact in this case the presence of an amount of vanillin in the order of several tens of ppm (parts per million) is entirely made perceptible to the consumer.

You should know that the olfactory perception of the consumer remains the same even if the concentration of vanillin is much larger agenda percent or a few percent.

Thus the use of vanillin and its derivatives in the plastic at concentrations higher than the percent, has no negative impact on its odoriferous properties.

Example 1:

A film of polypropylene containing 5% by weight of vanillin or vanillin or 4 hydroxy 3 methoxy benzaldehyde. The film is produced according to conventional techniques in plastics, especially by mixing uniformly the polypropylene granules with crystals of vanillin, then performing a hot compression of the mixture.

It turns out that vanillin is entirely compatible with the polypropylene in the merger of it and is not affected significantly by the temperature which is at least 130 ° C for a period extended to 240 ° C for a short time.

Tests were performed on a spectrophotometer to determine the reflection (A) and transmission (B) of this film based on different wavelengths. The results are displayed in Figure 1. For comparison measurements were performed on a control film made of polypropylene, the same thickness, namely the order of 0.02 mm, completely free of vanillin. The results are shown in Figure 2. The curves show the transmission (B) are indicative of the barrier effect to radiation.

Comparison of these results shows that the presence of vanillin to 5% by weight in polypropylene film provides a barrier effect due to UV absorption very efficient radiation to a wavelength of the order of 400 nm, that is to say to the limit of the visible. This absorption shows a decrease from 400 to about 450nm. Beyond this wavelength, the film absorbs more radiation.

The polypropylene film containing vanillin remains sufficiently transparent so that consumers can see very clearly the product to be presented in a plastic packaging that would use this film.

2nd example:

Was performed under the same conditions as above a polypropylene film, vanillin being replaced by ortho-vanillin.

Figures 3 and 4 show the results of transmission (B) with a film containing 1% and 5% by weight of ortho-vanillin or 2 hydroxy 3 methoxy benzaldehyde.

Comparing these two curves, it appears that the concentration of ortho-vanillin is of great importance regarding the protective effect obtained. A 1% ortho-vanillin, the absorption of UV radiation exists but in small proportions. By 5% against the barrier effect of UV is very significant.

In addition to the comparison of Figures 1 and 4, it appears that the effectiveness of the barrier effect of the film containing ortho-vanillin is better than the one containing vanillin, the rupture zone of the absorption occurring more towards the visible.

Third example:

Was performed under the same conditions as above, a thermoplastic film with polypropylene, as derived from vanillin, or ethoxy l'éthylvanilline 3 4 hydroxy benzaidehyde at a concentration of 5% by weight. Comparing Figure 5 and the previous figures, it appears that this derivative of vanillin has an absorption of ultraviolet radiation is less effective than the ortho-vanillin and vanillin. Indeed, the rupture zone of this absorption occurs between 350 and 400 nm, that is to say that the barrier effect is not total in the area close to the UV visible. However the advantage of ethyl vanillin is the fact that the film obtained was transparent.

4th example:

It took over the conditions of Example 2, but with a polypropylene film having a thickness of 10 microns, and adding to 2% by weight of an additive that is orthovanilline food coloring to yellow color, namely color Yellow E 102 at 0.05% by weight.

6 shows the curve on the transmission of light through the film obtained according to the different wavelengths. For comparison the curve of Figure 7 shows the transmission of the same film containing only 2% orthovanilline.

Comparing Figures 6 and 7, we find that the presence of this additive improves the efficiency of the effect of UV barrier by moving the rupture zone of absorption in the visible.

An even better barrier effect is obtained using a different food coloring, yellow E 110 at 0.1% by weight, as is clear from examination of Figure 8.

At low concentrations, the range of 0.01 to 0.1% by weight, the presence of the dye does not alter the transparency of the film and does not prevent the consumer to see the product packaged in the film, while obtaining the desired effect.

5th example:

Plastic films described in previous examples have the characteristic odor of vanilla. This can be a drawback for some applications. Among the non-odorous derivatives of vanillin, the plaintiffs retained specifically syringic aldehyde. It is a derivative that has an additional methoxy group meta radical aldehyde vanillin.

9 and 10 show the transmission curves of a polypropylene film containing 2% syringic aldehyde with respectively 0.05% yellow E 102 for Figure 9 and 0.1% yellow E 110 for Figure 10 .

Despite a less effective barrier effect of the UV than is obtained with ortho-vanillin, syringic l'aldéhyde will also be preferred when the thermal stability of the material will be sought. Indeed syringic aldehyde has a melting point and boiling point much higher than the orthovanilline.

The present invention is not limited to the embodiments described above in a non-exhaustive. It is up to the skilled person to determine for each specific application concentration or the amount of vanillin or its derivative and optionally additional additive is needed in the plastic material to obtain the effect of UV barrier feature of this invention.

The plastic material, which is added vanillin or a derivative thereof, may be a material other than polypropylene, such as polyamide, polyester, cellulose acetate, polyvinyl chloride, polyethylene or another product whose temperature and melting time are such that they allow the implementation of vanillin or a derivative thereof, without significant alteration of their properties.

Like other derivatives of vanillin, one can also consider including métavanilline, l'aldéhyde veratrum, vanillic acid, acid isovanillique.

As other additives capable of moving the rupture zone of absorption of vanillin or its derivatives to the visible, we can consider all sorts of colors, hue complementary to the near UV, such as yellow E104, E 122 red, Indigo E 132, E 142 green, all food colors and can be used when it comes to make a film for packaging food products. Yellow and red are, however, preferred that the modified spectrum is seamless to the visible.

Mineral additives can also be used to achieve the same effect, that is to say, changing the spectrum of vanillin or its derivatives by moving the rupture zone of absorption in the visible. It is a mineral additive whose refractive index is preferably close to that of plastic, so not to said material an opalescent or milky. This additive is present in granular form with a particle size in the mixture with plastic material, which is the same order as the wavelength to stop, that is to say of the order of 360 to about 400 nm. It is possible to implement a mineral additive with grains smaller unit when

they are in the mixture with plastic material, agglomerates of several grain unit, such agglomerates being substantially of the desired size, c that is to say of the order of 400 nm. For example, for polypropylene or polyethylene was obtained by adding the desired effect, as an additive in addition to vanillin or a derivative thereof, 2% of colloidal silica, whose index of refraction is substantially the same as the plastic materials mentioned above and consists of very small unit, the order of 12 nm. In the mixture, these particles are grouped into clusters of sub-micron size. There has been a barrier effect for wavelengths of about 400nm, which illustrates the movement in the visible of the rupture zone of absorption.

Notice

This automatic translation cannot guarantee full intelligibility, completeness and accuracy. [Terms of use](#), [Legal notice](#).

Claims EP0591054

1. Use of a plastic material, vanillin and its derivatives to produce a barrier effect to ultraviolet radiation.
2. Use of vanillin and its derivatives, according to claim 1, in combination with at least one additive able to modify the UV spectrum of vanillin that said derivative or by moving the rupture zone of absorption in the visible.
3. The method of claim 2 wherein the additive is a food coloring.
4. The method of claim 2 wherein the additive is a granular mineral additive that the grain size in the plastic material, is of the magnitude of the wavelength to absorb for the modification of the UV spectrum vanillin or its derivative.
5. Plastic material with a barrier effect to ultraviolet radiation, characterized in that it comprises, as a generator of this barrier effect, at least 0.1% by weight of vanillin or a derivative thereof.
6. Plastic according to claim 5 wherein, among other things it includes an additive able to modify the UV spectrum of vanillin that said derivative or by moving the rupture zone of absorption in the visible.
7. Plastic according to claim 6 wherein the additive is a food coloring.
8. Plastic according to claim 6 wherein the additive is a yellow dye of the type E 102 or E 110 as a proportion of about 0.01 to 0.1% by weight.
9. Plastic according to claim 8 5A wherein the derivative of vanillin is orthovanilline.
10. Plastic according to claim 5-8 characterized in that it does not smell and that it includes, as a generator of the barrier, at least 0.1% of syringic aldehyde.
11. Plastic according to claim 6 wherein the additive is a granular mineral additive whose grain size is the magnitude of the wavelength to absorb for the modification of the UV spectrum of vanillin or its derivative.
12. Plastic according to claim 11 wherein, being based on polypropylene or polyethylene, the additive is a colloidal silica grains whose unit in said plastic agglomerates are smaller than one micrometer.

